

What is claimed is:

1. Method for manufacturing an electrode sheet for an electric double-layer capacitor, the method comprising the steps of:
 - molding a mixture of carbon powder, fluorine polymer resin and liquid lubricant into a sheet-like compound;
 - removing the liquid lubricant from the compound;
 - rolling the compound in one axis or multiple axes.
2. The method according to claim 1 wherein the carbon powder comprises at least one of activated carbon and carbon black.
3. The method according to claim 1 or 2 wherein the fluorine polymer resin comprises polytetrafluoroethylene resin.
4. The method according to claim 1, 2 or 3 wherein 1 to 50 weight percent of the fluorine polymer resin and 20 to 200 weight percent of the liquid lubricant are mixed into the carbon powder.
5. The method according to claim 1, 2, 3 or 4 wherein the compound is rolled to 1.1 to 5.0 times as the original length of compound.
6. A polarizable electrode for an electric double-layer capacitor comprising:
 - carbon powder; and
 - fluorine polymer resin which holds the carbon powder in porous structure, wherein the carbon powder is contained in fine knots and the knots are coupled three-dimensionally in the porous structure so that a part of the knots and the other part of the knots contact to each other or are united to each other.
7. The polarizable electrode according to claim 6 wherein the porous structure has a maximum pore size of 20 micron meters and an air permeability of 5 to 2000 in Gurley number.
8. The polarizable electrode according to claim 6 or 7 wherein the carbon powder comprises one of activated carbon and carbon black which have a specific area of 1000 to 3500 square meters per gram or a mixture thereof.

9. The polarizable electrode according to claim 6, 7 or 8 wherein the fluorine polymer resin comprises polytetrafluoroethylene resin.
10. The polarizable electrode according to claims 6, 7, 8 or 9 wherein the porous structure is rolled into a sheet-like compound.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-105316

(24) (44)公告日 平成7年(1995)11月13日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 G 9/058

識別記号
9375-5E

府内整理番号

F I

技術表示箇所

H 01 G 9/00

301 A

発明の数2(全6頁)

(21)出願番号 特願昭61-185266

(22)出願日 昭和61年(1986)8月8日

(65)公開番号 特開昭63-107011

(43)公開日 昭和63年(1988)5月12日

(31)優先権主張番号 特願昭60-176855

(32)優先日 昭60(1985)8月13日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願昭61-130391

(32)優先日 昭61(1986)6月6日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 99999999

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(71)出願人 99999999

エルナ一株式会社

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

(72)発明者 森本 剛

神奈川県横浜市港南区日限山3の20の25

(72)発明者 真田 恒宏

神奈川県川崎市幸区鹿島田178

(72)発明者 大橋 信一

神奈川県横浜市港南区港南2の24の31

(72)発明者 木村 好克

神奈川県横浜市瀬谷区宮沢町1069

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

審査官 片岡 栄一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気二重層コンデンサ用分極性電極及びその製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素微粉、含フッ素重合体樹脂及び液状潤滑剤からなる混和物をシート状に成型した後、液状潤滑剤を除去し、次いで成型物を一軸又は多軸方向に延伸処理することを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法。

【請求項2】炭素微粉が、活性炭及びカーボンブラックの少なくとも一つからなる特許請求の範囲第1項の製造方法。

【請求項3】含フッ素重合体樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン樹脂である特許請求の範囲第1項又は第2項の製造方法。

【請求項4】炭素微粉に対し、含フッ素重合体樹脂が1～50重量%、液状潤滑剤が20～200重量%混合される特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項の製造方法。

2

【請求項5】成型物が一軸又は多軸方向に原長の1.1～5.0倍延伸処理される特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかの製造方法。

【請求項6】炭素微粉を担持した含フッ素重合体樹脂の連続微細多孔質構造体からなり、該構造体において炭素微粉は多数の樹脂の微小結節に含まれており、微小結節は微細構造を通じて、その一部が接触し又は連続化するよう三次元的に相互に結合されていることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極。

10 【請求項7】多孔質構造体は、最大気孔径20μm以下、透気度がガーレー数で5～2000である特許請求の範囲第6項の分極性電極。

【請求項8】炭素微粉が、比表面積1,000～3,500m²/gの活性炭、カーボンブラック又は両者の混合物である特許請求の範囲第6項又は第7項の分極性電極。

【請求項9】含フッ素重合体樹脂がポリテトラフルオロエチレン樹脂である特許請求の範囲第6項～第8項のいずれかの分極性電極。

【請求項10】多孔質構造体が、延伸処理されてなるシート状物である特許請求の範囲第6項～第9項のいずれかの分極性電極。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、電気二重層コンデンサ用の分極性電極及びその製造方法に関する。

【従来の技術】

分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層コンデンサ（キャパシタ）、特にコイン型セル（ヨーロッパ特許134706号公報）は、小型大容量のコンデンサとして、メモリバックアップ電源として、近年急速に需要が伸びている。

電気二重層コンデンサの電極は、炭素質を主体とするもので、従来、例えば粉末活性炭を用い、これを電解液例えれば硫酸を用いてスラリー状に混練し、プレスにより加圧形成したものが知られている。（米国特許3288641号）しかし、かかる電極は剛性の多孔性構造をもち、亀裂や破壊が生じ易く長期の使用に耐えない。

耐亀裂や破壊性を改良するために、粉末活性炭とベーストの粘稠度を与えるのに十分な量の電解質及び必要に応じてポリテトラフルオロエチレンのバインダーとの混合物よりなるカーボンペースト電極が提案されている（特公昭53-7025、特公昭55-41015）。かかるカーボンペースト電極は、可撓性であり、耐亀裂性や耐破壊性は有するものの、形状保持性が小さく、その使用には強度を補うための特別な構造のセルを必要とする。

更に炭素質として、活性炭繊維を使用した機械的強度の大きい電極が知られている。（特公昭60-15138号公報）しかしながら、繊維性の活性炭は、粉末に比べて比表面積が小さいばかりでなく、また空隙率が大きく、空間部分のロスが大きい。これは、所定容量に対し可及的小さな体積が要求される場合には問題を残す。この点を改良するために、粉碎された活性炭繊維や特殊なバインダーを使用した電極も提案されている。（特開昭61-26207号、同61-26208号）しかし、この場合には、依然として比表面積の改善効果が小さく、また本来の活性炭繊維の機械的強度が損なわれ必ずしも有利でない。

【発明の解決しようとする問題点】

本発明は、前述した従来の問題点を解決したもので、コンデンサの所定容量に対する体積が小さく且つ亀裂や破壊に対して強く、形状保持性も大きい優れた機械的特性を有するため特にコイン型セル構造の電気二重層コンデンサ用に好適な分極性電極及びその製造方法を提供することを目的とする。

本発明はなかでも、コンデンサの体積当りの容量 (F/cm^3) として、例えば $40F/cm^3$ 以上の高容量の電気二重層コ

ンデンサ用分極性電極及びその製造方法を提供することを目的とする。

【問題点を解決するための手段】

本発明の電気二重層コンデンサ用分極性電極は、炭素微粉、含フッ素重合体樹脂及び液状潤滑剤からなる混和物をシート状の電極形状に成型した後、液状潤滑剤を除去し、次いで成型物を一軸又は多軸方向に延伸処理することを特徴とする方法によって製造される。

かかる方法によって製造される本発明の分極性電極の好ましい形態は、炭素微粉を含む含フッ素重合体樹脂の好ましくはシート状の連続微細多孔質構造体からなり、該構造体において炭素微粉は多数の樹脂の微小結節に実質上含まれており、微小結節は微細纖維を通じて、その一部が接触し又は連続化するように三次元的に相互に結合されている特徴を有している。

本発明の分極性電極は、好ましくは上記した構造を有するが、その典型的代表例の模式的拡大平面図が第1図に示される。第1図の分極性電極1において、炭素微粉4は、実質上そのほとんどが全てが微小結節2に含まれている。微小結節2は、互いに一部において接触又は連続化するように、微細纖維3を通じて三次元的に相互に結合されている。微細纖維3を通じて微小結節2が相互に接触又は連続化しているので、微小結節2に含まれる炭素微粉4は、多孔質体を通して密に含まれることになるので大きいコンデンサ容量を与え、且つ微細纖維の存在により多孔質体には適度の可撓性をもつ大きい機械的強度が与えられることになる。

連続微細多孔質体は、好ましくは見かけ比重 $0.3 \sim 0.9g/cm^3$ 、 $0.4 \sim 0.7g/cm^3$ 、最大孔径 $0.1 \sim 20\mu m$ 、特には $1 \sim 10\mu m$ 、ガーレー数(秒) $5 \sim 2000$ 、特には $100 \sim 1500$ を有する。なお、ガーレー数(秒)とは、直径 $2.54cm$ の材料断面を $12.7cm^2$ の圧力下で $100cc$ の空気が透過するのに要する時間を表わす。更に、上記多孔質体は、マトリックス引張強度 $0.01kg/mm^2$ 以上、特には $0.02kg/mm^2$ 以上を有する。連続微細多孔質体に含まれる炭素微粉は、本発明では、活性炭、カーボンブラック又はそのいずれか又は両者の混合物が使用される。活性炭としては、フェノール系、レーヨン系、アクリル系、ビッチ系又はヤシガラ炭系のものが使用できる。炭素微粉としては、好ましくは粒径 $0.1 \sim 200\mu m$ 、特には $1 \sim 50\mu m$ のものが使用できる。比表面積としては、好ましくは、 $1500 \sim 3500m^2/g$ 、特には $2000 \sim 3000m^2/g$ のものを用いた場合、特に好ましい。本発明では炭素微粉を用いた場合には、繊維状のものに比べ同じ比表面積をもつ場合に比べて高容量になるので、炭素微粉が好ましい。しかし、必要に応じて、例えば粉碎された長さ $0.1 \sim 200\mu m$ 、特に $1 \sim 50\mu m$ の炭素繊維を使用することもできる。

連続微細多孔質体を構成する含フッ素重合体樹脂は、上記構造を形成する限りにおいていずれのものも使用できる。好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)

E)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン重合体、フッ化ビニリデン重合体、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などの含フッ素重合体からなる樹脂が使用される。特にはPTFE樹脂の使用が、耐熱性、耐薬品性を有するので好ましい。

本発明の分極性電極は、シート状物の一軸又は多軸方向への延伸操作を含む方法によって、次のようにして製造される。

(1) 例えは、樹脂としてPTFE粉末、炭素微粉、液状潤滑剤を基本配合物とする粘稠混和物を調製する。液状潤滑剤としては、水、アルコール、石油、ソルベントナフサ、ホワイトオイル等の液状炭化水素から特公昭42-14178、同48-44664、同51-18991号公報に例示される各種潤滑剤が使用される。

粘稠混和物の調製は、炭素微粉に対し、PTFEとして1~50重量%、好ましくは5~30重量%、液状潤滑剤が20~200重量%、好ましくは50~150重量%が使用され、適宜の手段により行なわれる。例えは、PTFEディスパージョンに対して炭素微粉を添加し攪拌処理して炭素微粉をPTFE粒子上に凝集させた後に、液状潤滑剤を添加して混合する。

混和物は、PTFE微粉末と炭素微粉とを回転混合機によって、均一に混和させ、次いで混和物に液状潤滑剤を添加することによっても調製できる。更には、炭素微粉と液状潤滑剤との混和物をブレンダーに予め投入したPTFEを粉末に添加してよく混合するなどの手段によっても調製できる。

(2) 粘稠混和物を圧縮、押し出し、圧延又はそれらの組合せ手段によりシート状等の電極形状に成型する。

(3) 成型物から液状潤滑剤を加熱、抽出等の手段により除去した後、該成型物を一軸又は多軸方向に延伸処理する。該延伸は、好ましくは20~380°C、更には室温~200°Cにて、好ましくは原長の好ましくは1.1~5.0倍特には、1.2~2.0倍になるように既知の方法(例えは特開昭59-166541)により行なわれる。

(4) 延伸処理物は、そのまま分極性電極として使用することもできるが、必要に応じてこれをロールやプレス等により圧延又は圧縮処理した後に更に焼成(半焼成も含む)処理される。完全焼成は、PTFEの融点以上で行なわれ、不完全焼成は、PTFEの融点以下で行なわれる。

不完全焼成物は完全焼成物よりも多孔質構造の孔径が均一であり、完全焼成物は、不完全焼成物よりも機械的強度、電導性が向上する。圧延又は圧縮処理は、焼成処理後に行なってもよく、焼成の前後で複数回行なってもよい。

上記において、特に延伸処理(3)が重要である。かかる延伸処理を行なうことにより、上記した炭素微粉が微小結節に含まれ、微小結節が、微細纖維を通じて、その一部が接触又は連続化するように三次元的に相互に結合

された構造をもつ多孔質体が得られる。延伸処理を行なわない場合には、機械的強度が劣り、また炭素微粉が脱落し、容量劣化率等において問題を生じることになり、実用的でない。特に小型であり耐衝撃性等の機械的強度が要求されるコイン型構造をもつコンデンサの場合には好ましくない。

本発明の分極性電極と組み合せて使用する電解液としては特に限定されることなく、従来より公知ないしは周知のものが種々採用可能である。かかる電解液として

10 は、炭酸プロピレン、アーブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、1,2-ジメトキシエタン、スルホランあるいはニトロメタンのごとき溶媒に、アルカリ金属塩、アミン塩又はテトラアルキルアンモニウム塩、テトラアルキルホスホニウム塩(対陰イオンとしては過塩素酸イオン、六フッ化リン酸イオン、バーフルオロアルキルスルホン酸イオン、四フッ化ホウ酸イオンなど)等の溶質を0.5~1.5M程度溶解させたものが例示される。前述したシート状物をコンデンサの形状に合せ加工形成せしめた電極間に多孔質セバレータを挟み、上記のような電解液を含浸又は満たし、これをケース中に密閉することにより電気二重層コンデンサを得ることができる。

多孔質セバレータとしては、例えはポリプロピレン不織布、ガラス纖維混抄布等が好適に使用できる。

又、セバレータの厚みは50~200μm、望ましくは100~150μmとするのが適当である。

本発明の分極性電極は、渦巻型構造、コイン型構造のいずれのタイプの電気二重層コンデンサにも使用できる。渦巻型(ヨーロッパ特許134706のFig.2)は、金属ネット

30 の集電体と本発明の分極性電極と共にロール等によって圧延して分極性電極体とし、これに上記電解液を含浸させた分極性電極体と上記セバレータとを交互に重ね、2枚の分極性電極体が対向した状態で渦巻状に巻きつけたものをケースに収納することにより構成される。

コイン型構造(ヨーロッパ特許134706のFig.4)は、上記電解液を含浸したセバレータと、このセバレータの両面に対接されたシート状の分極性電極と、これらの組み合せ体を収納して底部で前記分極性電極の一方と電気接觸する金属ケースと、この金属ケースに嵌められて前記分極性電極の他方と電気接觸する金属ふたと、この金属ふたの周縁と前記金属ケースの開口縁との間に介在されて相互に絶縁するとともに、前記金属ケースの開口縁により一体にかしめられた封口体とを備えた構造を有する。金属ふたと分極性電極、金属ケースと分極性電極との電気的接觸は、金属ネット又は導電性樹脂からなる適宜の集電体を通じてなされる。

本発明の分極性電極は、なかでもコイン型構造を有する電気二重層コンデンサに特に適している。その理由はコイン型セルは、特に小型化が要求され、また持ち運びされる電気機器(時計、テレビ、VTR等)に使用されるため

に、所定体積あたりの容積が大きくでき、また亀裂や破壊に対して大きい機械的特性をもつ電極が要求されるためである。

[実施例]

実施例1

比表面積 $3000\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭70重量%にカーボンブラック20重量%、PTFE粉末粒径($0.3\mu\text{m}$)10重量%を添加した粉末混合体に対して水を200重量%添加し、V形プレンダに投入し混合した。取り出したペースト状混和物をロール成型機により圧延し、厚さ1.1mmのシートとした。更にシートを 300°C に予熱した状態で一軸方向に1.1倍延伸処理し厚さ0.6mmのシート状電極を得た。

このシート状物を使用して以下の方法により、電極単位体積当たりの容量、及び高温下での長期信頼性を評価した。

本発明の実施例および比較例において第2図に示すようなコイン型の電気二重層コンデンサのユニットセル(直径20mm、厚み2.0mm)を次のように作成した。

まずシート状物を打ち抜いた、円板状の分極性電極11(直径15mmφ、厚み0.6mm)、これと組成、形状同一の分極性電極12とを、ポリプロピレン不織布のセバレータ13を介して、ステンレス鋼製キャップ14及びステンレス鋼製缶15から成る外装容器中にポリプロピレン製絶縁パッキングを介して一体化後かしめ封口した。なお、封口に際し、ユニットセル中には所定の電解液(1Mテトラエチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホン酸の炭酸プロピレン溶液)を予め注入し、分極性電極11,12及びセバレータ13中に同電解液を充分含浸させた。

上記のように作成した電気二重層コンデンサユニットセルを2.8Vで30分間定電圧充電を行ない、その後1mA定電

* 流放電し、放電時の端子間電圧が0Vに至るまでの時間を測定し初期容量を算出した。

続いて同セルを 70°C 下において、1000時間2.8V連続印加した後の容量を同様に測定し、初期値を比較して劣化率を算出した。

実施例2

実施例1において、圧延によって得られたシート状物を 200°C にて二軸方向に1.2倍に延伸処理して得られたシートを用いたほかは同様に行なった。

10 実施例3

実施例1において、圧延によって得られたシート状物を 150°C 雰囲気中に置いて水を気化させた。

(3-1) 上記シートを 300°C 雰囲気中一方向に2倍延伸処理する、

(3-2) (3-1) シートを両端固定し 310°C 雰囲気中に5分間置く、

(3-3) (3-1) シートを両端固定し 360°C 雰囲気中に5分間置く、

以上3種のシート電極を用いたほかは同様に行なった。

20 [比較例1]

実施例1において、圧延によって得られたシート状物を、ロール成型器で厚み0.6mm 150°C 雰囲気中で水分を気化させた電極を用いたほかは実施例1と同様に行なった。

[比較例2]

フェノール系活性炭繊維よりなる不織布(比表面積 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 、厚み0.6mm)を電極を用いたほかは、実施例1と同様に行なった。

シート状物物性値と測定値を第1表に示した。

第 1 表

	見掛け比重 (g/cm^3)	気孔率 (%)	ガーレー数 (sec)	最大孔径 (μm)	初期容量 (F/cm^2)	$70^\circ\text{C} 2.8\text{V}, 1000\text{時間経過後容量劣化率}(\%)$
実施例 1	0.52	80	960	2.02	43.8	3.5
2	0.51	81	790	2.21	44.3	2.8
3-1	0.60	75	1300	1.92	44.1	2.5
3-2	0.54	84	800	2.22	41.5	2.9
3-3	0.56	78	820	2.41	41.9	4.2
比較例 1	0.39	86	520	5.49	35.5	21.2
2	0.32	88	-	-	32.8	30.9

比較例3

比表面積 $2000\text{m}^2/\text{gr}$ の活性炭(ヤシガラ系、比表面積 $200\text{m}^2/\text{gr}$ 、かさ密度 $0.33\text{gr}/\text{ml}$ 、全細孔容積 $0.96\text{ml}/\text{gr}$)に10重量%のPTFE粉末(粒径 $0.3\mu\text{m}$)、エタノール2重量%を加え乳鉢中で混練し、ペースト状とし、このペーストをロール成型機で厚み0.7mmのシート状物に成型し、このシート状物を使用して以下の方法により、電極単位体

積当たりの容量を求めた。

まず、内面にねじ山を設けたニッケル製円筒形有損容器中に各々電解液を含浸させた被試験陰極側シート電極(3.14cm²、0.7mm厚)、ポリプロピレン不織布製セバレータ(4.9cm²、0.4mm厚)、被試験陽極側シート電極(3.14cm²、0.7mm厚)を順次重ねて配置する。この際シート電極はセバレータを挟んで完全に対向させた配置に

する。

つぎに、この容器に内外両面にねじ山を設けたPTFE製リングをねじ込みシート電極およびセバレータの位置を固定する。

そして、白金リード線付白金網集電体（200メッシュ）を先端に付けたねじ付きポリテトラフルオロエチレン棒を前記リングの開口部にねじ込み、白金リード線とニッケル製容器内の同通をLCRメータ交流二端子法で確認することによりセットを完了する。なお、白金リード線は前記棒の中心に設けた穴を介して外部に引きだしてある。

電解液としては、1Mテトラエチルアンモニウムバークロレート-炭酸プロピレンを用い、この電解液を含浸させたセバレータとシート電極を容器内にセットした後、1.8Vで1時間定電圧充電を行なう。その後、1mAで定電流放電し、放電時の端子間電圧が0Vに至るまでの時間を測定し、その値より容量を算出した。

実施例4

比較例3において、得られたシート状物を、200°Cにて2軸方向に1.2倍に延伸処理して得られたシートを用いたほかは、同様に行なった。

比較例4

比較例3において、比表面積2500m²/gr,かさ密度0.31gr/m³,全細孔容積0.98ml/gr)を有する活性炭（ペトロリウムコーカス系）を用いたほかは、比較例3と同様に行なった。

比較例5

比較例3において、比表面積3000m²/gr,かさ密度0.31gr/m³,全細孔容積0.98ml/gr)を有する活性炭（ペトロリウムコーカス系）を用いたほかは、比較例3と同様に行なった。

比較例6

比較例3において、比表面積3500m²/gr,かさ密度0.30gr/m³,全細孔容積0.98ml/gr)を有する活性炭（ペトロリウムコーカス系）を用いたほかは、同様に行なった。

比較例7

フェノール系活性炭素繊維よりなる電極（比表面積2000*

* m²/gr)を用い、比較例3と同様な実験を行なった。上記実験の結果は次の第2表の通りである。

第2表

	容量(F/cm ³)	容量劣化率*(%)
比較例3	42.0	15.5
実施例4	42.5	2.9
比較例4	43.0	17.1
比較例5	45.0	22.2
比較例6	45.1	26.2
比較例7	37.8	30.5

* 70°C、1.8V、1000時間経過後

[発明の効果]

第1表の結果から明らかな通り、本発明に係る延伸連続多孔質構造シート電極を用いることで従来使用されてきた活性炭電極に比べて機械的特性に優れ、且つ単位体積当りの容量が大きい電気二重層コンデンサを作成し得る。

【図面の簡単な説明】

第1図は、本発明の好ましい分極性電極の代表例の模式的拡大平面図を示す。

1:分極性電極、2:微小結節

3:微細纖維、4:炭素微粉

第2図は本発明になる電気二重層コンデンサの一実施例を示す半載断面図である。

11,12:分極性電極

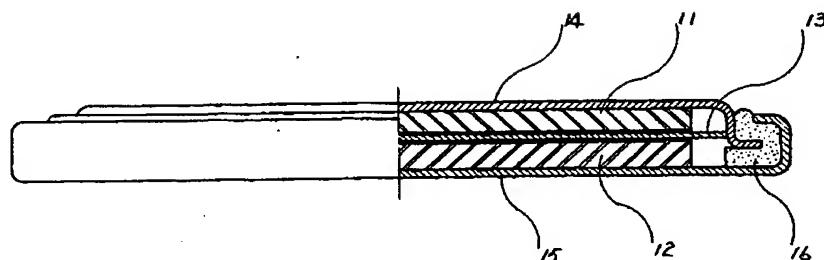
13:セバレータ

14:ステンレス鋼製キャップ

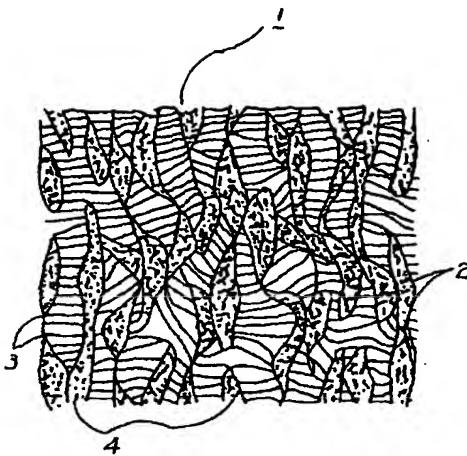
30 15:ステンレス鋼製缶

16:パッキング

【第2図】



【第1図】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭59-166541 (J P. A)